



日本特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 3月17日

出願番号  
Application Number:

特願2000-075431

出願人  
Applicant(s):

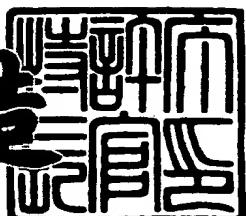
三菱瓦斯化学株式会社

RECEIVED  
SEP 13 2002  
TELEFONAL ROOM

2000年10月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3084877

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00037

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内

【氏名】 岳 杜夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

【氏名】 池口 信之

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【代理人】

【識別番号】 100086128

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場1丁目33番2号 三翔第133ビル二階

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 正明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014649

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特2000-075431

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 銅張板作成用両面処理銅箔付きBステージ樹脂シート及びそのプリント配線板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 両面処理銅箔の片面に少なくとも一部を銅箔と接着した保護シートを付着し、該銅箔の他の面にBステージの樹脂層を付着させたことを特徴とする銅張板作成用両面処理銅箔付きBステージ樹脂シート。

【請求項2】 保護シートが、金属箔又は樹脂フィルムであることを特徴とする請求項1記載の両面処理銅箔付きBステージ樹脂シート。

【請求項3】 保護シート付着側の両面処理銅箔の銅箔面が、ニッケル処理又はニッケル合金処理されていることを特徴とする請求項1又は2記載の両面処理銅箔付きBステージ樹脂シート。

【請求項4】 両面処理銅箔付きBステージシートが、連続シートである請求項1、2又は3記載の両面処理銅箔付きBステージ樹脂シート。

【請求項5】 Bステージ樹脂シートの樹脂が、多官能性シアン酸エステルモノマー、該シアン酸エステルプレポリマーを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の両面処理銅箔付きBステージ樹脂シート。

【請求項6】 热硬化性樹脂組成物に絶縁性無機充填剤を10~80重量%配合することを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の両面処理銅箔付きBステージ樹脂シート。

【請求項7】 請求項1記載の両面処理銅箔付きBステージシートを、内層板の少なくとも片面に配置し、加熱、加圧下に積層成形して銅張板を形成し、保護シートを剥離後、剥離面の上から銅箔を加工するに十分なエネルギーの炭酸ガスレーザーを直接照射して貫通孔及び/又はブラインドビア孔を形成して作成されることを特徴とするプリント配線板。

【請求項8】 請求項4記載の連続両面処理銅箔付きBステージ樹脂シートを、内層板の少なくとも片面に配置し、連続的に加熱、加圧して接着させ、硬化して銅張板を作成し、保護シートを剥離後、剥離面の上から炭酸ガスレーザーを

直接照射して貫通孔及び／又はブラインドビア孔を形成して作成されることを特徴とするプリント配線板。

【請求項9】 炭酸ガスレーザーで孔あけ後、孔周辺に発生した銅箔バリを薬液で溶解除去すると同時に表層の銅箔を厚さ方向に一部を溶解除去して作成されることを特徴とする請求項7又は8記載のプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、銅張板作成用保護シート付着両面処理銅箔付きBステージ樹脂シート及びそれを用いて作成された銅張板に、好適には炭酸ガスレーザーで小径の孔をあけた高密度プリント配線板に関する。得られたプリント配線板は、小型、軽量の半導体プラスチックパッケージ、マザーボードプリント配線板などへの使用に適している。

【0002】

【従来の技術】

従来、半導体プラスチックパッケージ等に用いられる高密度のプリント配線板の表層に使用される銅箔としては、一般的の防錆処理を施した電解銅箔が使用されており、ニッケル等の表面処理を施したもののは使用されなかった。又、一般的銅箔は保護シートが付いていないために、積層成形した場合に打痕、樹脂残が銅箔表面に見られた。これらを使用して細密パターンを形成する場合、表面の打痕、樹脂付着などのためにパターン切れ、ショート等が発生して不良の発生率が高くなる。更に孔加工において、貫通孔はメカニカルドリルであけていた。近年、ますますドリルの径は小径となり、孔径が $0.15\text{mm}\phi$ 以下となってきており、このような小径の孔をあける場合、ドリル径が細いため、孔あけ時にドリルが曲がる、折れる、加工速度が遅い等の欠点があり、生産性、信頼性等に問題を生じていた。

【0003】

ブラインドビア孔は、事前に孔あけする位置の銅箔をエッチング除去してから、低エネルギーの炭酸ガスレーザーで絶縁層を加工して孔を形成していた。この

工程は、エッチングフィルムラミネート接着、露光、現像、エッチング、フィルム剥離工程などが入るために時間を要し、作業性等に問題があった。また、表裏の銅箔にあらかじめネガフィルムを使用して所定の方法で同じ大きさの孔をあけておき、更には内層の銅箔にも同様の孔を予めエッチングで形成したものを配置しておき、炭酸ガスレーザーで表裏を貫通する孔を形成しようとすると、内層銅箔の位置ズレ、上下の孔のランドと孔壁との間に隙間を生じ、接続不良、及び表裏のランドが形成できない等の欠点があった。更に近年ますます高密度化するプリント配線板において、耐熱性、耐マイグレーション性、吸湿後の絶縁性等が問題になってきている。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上の問題点を解決した銅張板作成用及びプリント配線板を得るものである。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、銅張板作成用両面処理銅箔の片面に、少なくとも一部、好適には周囲の一部を保護シートに接着し、他の面にBステージの樹脂層を形成して得られるBステージ樹脂シート及びそれを用いたプリント配線板を提供する。保護シート付き両面処理銅張付きBステージ樹脂シートを用いて積層成形するか連続的に張り合わせることにより、銅箔上の打痕、樹脂付着が殆ど無い銅張板が得られる。更にそれを用いてプリント配線板とすることにより、打痕、樹脂付着等による細密パターンでのショート、断線等が無く、高密度のプリント配線板を作成することができる。又、プリント配線板を作成する場合の孔あけにおいて、炭酸ガスレーザーを、好適にはニッケル処理或いはニッケル合金処理した銅箔面に直接照射することにより、貫通孔及び/又はブラインドビア孔を容易にあけることが可能である。これにより、事前に銅箔をエッチング除去するなどの時間を節約できるとともに、高速で小径の孔が効率的に作成できる。好ましくは10~60mJから選ばれたエネルギーの出力を有する炭酸ガスレーザーを直接銅箔の上から照射してスルーホール用貫通孔及び/又はブラインドビア孔を形成する。加工後、孔部に

は銅箔のバリが発生する。機械的研磨でバリをとることもできるが、寸法変化等の点から、薬液によるエッチングが好適である。孔あけ後に薬液を吹き付けて表層の銅箔の一部をエッチング除去すると同時に銅箔バリをもエッチング除去する。

【0006】

これを銅メッキでメッキアップして得られる両面銅張板を用い、表裏に回路形成を行い、定法にてプリント配線板とする。表裏の回路を細密にするためには、表裏層の銅箔を2~7μmとすることが好ましく、この場合にはショートやパタン切れ等の不良の発生もなく、高密度のプリント配線板を作成することができる。更には、炭酸ガスレーザーによる孔あけ加工の速度は、ドリルであける場合に比べて格段に速く、生産性も良好で、経済性にも優れているものが得られた。

【0007】

又、多官能性シアン酸エステル、該シアン酸エステルプレポリマーを必須成分とする熱硬化性樹脂組成物を銅張板の樹絶縁層として使用するのが好ましく、耐熱性、耐マイグレーション性、吸湿後の耐熱性等に優れたものが得られた。更には、熱硬化性樹脂組成物中に絶縁性無機充填剤を配合することにより、炭酸ガスレーザーによる孔あけを実施した際に、未添加に比べて孔壁を均質にあけることができ、より孔の信頼性に優れたプリント配線板を作成することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明は、銅張板又は多層板の少なくとも表層銅箔に保護シートを付着させた両面処理銅箔を使用したものである。保護シートとしては金属箔又は熱可塑性フィルム等が使用される。保護シート付き両面処理銅箔を用いて、積層成形するか、連続的に加熱、加圧下に張り合わせ、硬化して銅張板又は多層板を作成する。その後、保護シートを剥離してプリント配線板を作成する。

【0009】

又、このようにして得られた銅張板は、保護シートが付着しており、保護シートを剥離後、その上からメカニカルドリルでドリリングして孔あけを行う。或いは、保護シートをそのままにして、この上からメカニカルドリルで孔あけするこ

とも可能である。メカニカルドリリングで孔あけ困難な孔径 $180\text{ }\mu\text{m}$ 以下の孔は、保護シートを剥離するか、保護シートの付いたまま、レーザーで孔あけする。孔径 $80\sim180\text{ }\mu\text{m}$ の孔は、炭酸ガスレーザーを用いて、直接銅箔の上にエネルギーをパルス発振で照射し、貫通孔及び／又はブラインドビア孔をあける。孔あけされて加工されたプリント配線板は、主に半導体チップの搭載用として使用される。孔あけ後、表裏及び内層の銅箔のバリが発生するが、この場合、高圧でエッティング液を吹き付けるか、吸引して孔内を通し、内外層の銅箔のバリを溶解除去する。その後、定法にて全体を銅メッキし、回路形成等を行ってプリント配線板を作成する。

## 【0010】

本発明で使用する銅張板作成用両面処理銅箔としては、一般に公知の処理銅箔が使用できる。処理材料としては、亜鉛、コバルト、鉄、クロム等が挙げられる。しかし、炭酸ガスレーザーでの孔あけを容易にするためには、少なくとも片面にニッケル処理或いはニッケル合金処理を施した両面処理銅箔が使用される。この銅箔は、ニッケル処理或いはニッケル合金処理面が銅張板の外側に向くように保護シート側に配置し、少なくとも一部を接着させて使用する。接着は、好適には保護シートの周囲を接着剤或いは熱溶融して行う。もちろん両面処理銅箔をプリプレグの上に置き、その外側に保護シートを配置しても良い。しかし、セットアップの際にゴミなどが混入することから、好適には保護シートの少なくとも一部を接着して一体化させた銅箔をセットアップするのが好ましい。ニッケル処理或いはニッケル合金処理を施した面とは反対側の、銅箔の樹脂と接着する面は、一般に公知の銅箔用処理を施したものを使用する。もちろん、ニッケル処理、ニッケル合金処理も含まれる。この樹脂側の銅箔面には数 $\mu\text{m}$ の凹凸がある。又、この両面処理銅箔の保護シート側の、好適にはニッケル処理或いはニッケル合金処理を施した面は、凹凸があっても無くても良い。両面処理銅箔の銅箔は、好適には厚さ $3\sim12\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅箔の両面を処理したものが使用される。又この銅箔を接着する保護シートである金属箔又は熱可塑性フィルムは特に限定しないが、積層成形時に銅箔と接着して剥離しないものは使用しないようにする。

## 【0011】

本発明Bステージ樹脂シートを加熱、加圧下に積層成形して得られる銅張板は、少なくとも1層以上の銅箔層が存在する銅張板、多層板である。本発明の両面処理銅箔に付着させる樹脂層は、基材補強されたもの、フィルム基材のもの、補強基材の無い樹脂単独のもの等が使用可能である。又、高密度の回路を作成する場合、表層の銅箔は、最初から薄いものを使用できるが、好適には、9~12μmの厚い銅箔を積層成形しておいて、炭酸ガスレーザーなどで孔加工後、表層の銅箔をエッティング液で2~7μm、好適には3~5μmまで薄くしたものを使用する。

#### 【0012】

本発明の保護シート付着両面処理箔付きBステージ樹脂シートは、積層成形時にBステージ樹脂側に離型フィルム又は銅箔を配置し、その外側にステンレス板を使用して、加熱、加圧、好ましくは真空下に積層成形し、片面銅張板、両面銅張板とする。又、内層板を使用し、必要により銅箔表面に化学処理を施し、その外側に保護シート付着両面処理銅箔付き樹脂シートを配置し、積層成形する。積層成形後に加工方法によっては保護シートを剥離して孔あけする。もちろん、連続的に内層板に加熱、加圧下に貼り付け、その後、硬化する方法等も使用できる。

#### 【0013】

本発明の両面処理銅箔付き樹脂シートの樹脂層に使用する基材及び内層板に使用する銅張板の基材としては、一般に公知の、有機、無機の織布、不織布が使用できる。具体的には、無機の纖維としては、E、S、D、Mガラス等の纖維等が挙げられる。又、有機纖維としては、全芳香族ポリアミド、液晶ポリエステル、ポリベンザゾールの纖維等が挙げられる。これらは、混抄でも良い。ポリイミドフィルム等のフィルム類も使用可能である。

#### 【0014】

本発明で使用される両面処理銅箔付き樹脂シートの樹脂としては、一般に公知の熱硬化性樹脂が使用される。具体的には、エポキシ樹脂、多官能性シアン酸エステル樹脂、多官能性マレイミドーシアン酸エステル樹脂、多官能性マレイミド樹脂、不飽和基含有ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられ、1種或いは2種類以上が組み合わせて使用される。出力の高い炭酸ガスレーザー照射による加工で

のスルーホール形状の点からは、ガラス転移温度が150°C以上の熱硬化性樹脂組成物が好ましく、耐湿性、耐マイグレーション性、吸湿後の電気的特性等の点から多官能性シアン酸エステル樹脂組成物が好適である。内層板に使用する樹脂も同様である。

## 【0015】

本発明の好適な熱硬化性樹脂分である多官能性シアン酸エステル化合物とは、分子内に2個以上のシアナト基を有する化合物である。具体的に例示すると、1,3-又は1,4-ジシアナトベンゼン、1,3,5-トリシアナトベンゼン、1,3-、1,4-、1,6-、1,8-、2,6-又は2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-トリシアナトナフタレン、4,4-ジシアナトビフェニル、ビス(4-ジシアナトフェニル)メタン、2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブロモ-4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エーテル、ビス(4-シアナトフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアナトフェニル)スルホン、トリス(4-シアナトフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアナトフェニル)ホスフェート、およびノボラックとハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネート類などである。

## 【0016】

これらのほかに特公昭41-1928、同43-18468、同44-4791、同45-11712、同46-41112、同47-26853及び特開昭51-63149号公報等に記載の多官能性シアン酸エステル化合物類も用いら得る。また、これら多官能性シアン酸エステル化合物のシアナト基の三量化によって形成されるトリアジン環を有する分子量400~6,000のプレポリマーが使用される。このプレポリマーは、上記の多官能性シアン酸エステルモノマーを、例えば鉛酸、ルイス酸等の酸類;ナトリウムアルコラート等、第三級アミン類等の塩基;炭酸ナトリウム等の塩類等を触媒として重合させることにより得られる。このプレポリマー中には一部未反応のモノマーも含まれており、モノマーとプレポリマーとの混合物の形態をしており、このような原料は本発明の用途に好適に使用される。一般には可溶な有機溶剤に溶解させて使用する。

## 【0017】

エポキシ樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。具体的には、液状或

いは固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ブタジエン、ペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、ジシクロペンチルエーテル等の二重結合をエポキシ化したポリエポキシ化合物類；ポリオール、水酸基含有シリコン樹脂類とエポハロヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジル化合物類等が挙げられる。これらは1種或いは2種類以上が組み合わせて使用され得る。

## 【0018】

ポリイミド樹脂としては、一般に公知のものが使用され得る。具体的には、多官能性マレイミド類とポリアミン類との反応物、特公昭57-005406 に記載の末端三重結合のポリイミド類が挙げられる。

これらの熱硬化性樹脂は、単独でも使用されるが、特性のバランスを考え、適宜組み合わせて使用するのが良い。

## 【0019】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、組成物本来の特性が損なわれない範囲で、所望に応じて種々の添加物を配合することができる。これらの添加物としては、不飽和ポリエステル等の重合性二重結合含有モノマー類及びそのプレポリマー類；ポリブタジエン、エポキシ化ブタジエン、マレイン化ブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリイソブレン、ブチルゴム、フッ素ゴム、天然ゴム等の低分子量液状～高分子量のelasticなゴム類；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、スチレン-イソブレンゴム、ポリエチレン-プロピレン共重合体、4-フッ化エチレン-6-フッ化エチレン共重合体類；ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド等の高分子量プレポリマー若しくはオリゴマー；ポリウレタン等が例示され、適宜使用される。また、その他、公知の有機、無機の充填剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光増感剤、難燃剤、光沢剤、重合禁止剤、チキソ性付与剤等の各種添加剤が、所望に応じて適宜組み合わせて用いられる。必要により、反応基を有する化

合物は硬化剤、触媒が適宜配合される。

## 【0020】

本発明に使用する熱硬化性樹脂組成物の中に、絶縁性無機充填剤を添加できる。特に炭酸ガスレーザー孔あけ用としては、孔の形状を均質にするために10~80重量%、好ましくは、20~70重量%添加する。絶縁性無機充填剤の種類は特に限定はない。具体的には、タルク、焼成タルク、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、カオリン、アルミナ、ウォラストナイト、合成雲母等が挙げられ、1種或いは2種以上を配合して使用する。

## 【0021】

熱硬化性樹脂組成物は、それ自体は加熱により硬化するが硬化速度が遅く、作業性、経済性等に劣る場合には、使用した熱硬化性樹脂に対して公知の熱硬化触媒を用い得る。使用量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して0.005~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。

## 【0022】

本発明で使用する銅箔は、両面を処理した銅箔が使用される。保護シート側の銅箔側に処理する表面処理については、特に限定しないが、炭酸ガスレーザーで孔あけする場合、好適には、ニッケル処理或いはニッケルとの合金処理を施す。ニッケル処理は、ニッケル蒸着、ニッケルメッキ等、一般に公知のものが使用できる。ニッケル合金処理は、一般に公知のものが使用できる。例えば、ニッケルとコバルトの合金、ニッケル-クロム-鉄の合金処理等が挙げられる。反対側の樹脂と接着させる銅箔側の処理としては、一般に公知の銅張板用処理が使用される。この処理は、もちろんニッケル処理、ニッケル合金処理であっても良い。

## 【0023】

この両面処理をした銅箔を貼り合わせる保護シートとしては、金属箔又は耐熱性フィルムが挙げられる。保護フィルムについては、特に限定はないが、好適には厚さ20~200 $\mu$ mの熱可塑性フィルムが使用される。フィルムについては特に限定はなく、積層成形時に銅箔と接着して剥離しなくなるようなものは使用しない。具体的には、ポリエステルフィルム、テフロンフィルム、三酢フィルム、4-メチルペンテン-1フィルムなど、公知の耐熱フィルムが使用できる。このフィルム

は、積層成形する際に、銅箔表面の打痕、樹脂付着を防ぐ役目をし、ステンレス板をその外側に配置して加熱、加圧、好ましくは真空下に積層成形した銅張板は、その後にフィルムを剥離して、メカニカルドリリング、炭酸ガスレーザードリリングを行う。保護フィルムと両面処理銅箔の少なくとも一部、好適には端部を接着させて使用する。接着方法は、一般に公知の方法が使用できる。例えば、接着剤で接着する方法、加熱溶融して接着させる方法などが使用される。

金属箔としては、特に限定はしないが、例えばアルミニウム、鉄、銅等が使用される。厚さは特に制限はないが、連続シートとする場合、好適には厚さ20~200  $\mu\text{m}$ を使用する。積層成形用では、好適には厚さ200~500  $\mu\text{m}$ とすることにより、ステンレス板を使用せずにアルミニウム等の金属板をステンレス板の代わりに使用して積層成形でき、一度に多くの銅張板を積層成形できる。

#### 【0024】

炭酸ガスレーザーで貫通孔及び／又はブラインドビア孔をあける場合、表面の金属箔は剥離する。保護フィルムの場合、剥離するか、或いは付着したままニッケル処理或いはニッケル合金処理を施した銅張板の銅箔の上に直接炭酸ガスレーザービームを照射して孔あけを行う。銅箔汚染防止の点からは、表面のフィルムをそのままにして孔あけを行うことにより、孔あけ時に飛散した残さはフィルムの上に落ち、銅箔汚染防止に有効である。

炭酸ガスレーザーの波長は、9.3~10.6  $\mu\text{m}$ が使用される。エネルギーは、好適には10~60mJで、所定パルス照射して孔あけする。貫通孔及び／又はブラインドビア孔をあける場合、最初から最後まで同一エネルギーを照射して孔あけする方法、エネルギーを途中で高くするか、低くして孔あけする方法、いずれの方法でも良い。

#### 【0025】

本発明の炭酸ガスレーザーでの孔あけにおいて、孔周囲に銅箔のバリが発生する。孔部に発生した銅のバリをエッチング除去する方法としては、特に限定しないが、例えば、特開平02-22887、同02-22896、同02-25089、同02-25090、同02-59337、同02-60189、同02-166789、同03-25995、同03-60183、同03-94491、同04-199592、同04-263488号公報で開示された、薬品で金属表面を溶解除去する方法(

SUEP法と呼ぶ)による。エッティング速度は、一般には0.02~1.0  $\mu\text{m}$ /秒で行う。また、銅箔バリをエッティング除去する場合、同時に銅箔の表面の一部をもエッティング除去し、厚さ2~7  $\mu\text{m}$ 、好適には厚さ3~5  $\mu\text{m}$ とすることにより、その後の銅メッキされた銅箔に細密なパターンを形成でき、高密度のプリント配線板とすることができる。

#### 【0026】

銅張板の裏面には、孔が貫通した場合のレーザーによるレーザーマシンのテーブルの損傷を防ぐために、単に金属板を配置することも可能であるが、好ましくは、金属板の表面の少なくとも一部を接着させた樹脂層を銅張板の裏面銅箔と接着させて配置し、貫通孔あけ後に金属板を剥離する。

#### 【0027】

加工された孔内部の表層、内層銅箔の樹脂が接着していた面には1  $\mu\text{m}$ 程度の樹脂層が銅箔表面に残存する場合が殆どである。この樹脂層を、エッティング前にデスマニア処理等の一般に公知の処理で事前に除去が可能であるが、液が小径の孔内部に到達しない場合、内層の銅箔表面に残存する樹脂層の除去残が発生し、銅メッキとの接続不良になる場合がある。従って、より好適には、まず気相で孔内部を処理して樹脂の残存層を完全に除去し、次いで孔内部及び表裏の銅箔バリをエッティング除去する。

#### 【0028】

気相処理としては一般に公知の処理が使用可能であるが、例えばプラズマ処理、低圧紫外線処理等が挙げられる。プラズマは、高周波電源により分子を部分的に励起し、電離させた低温プラズマを用いる。これは、イオンの衝撃を利用した高速の処理、ラジカル種による穏やかな処理が一般には使用され、処理ガスとして、反応性ガス、不活性ガスが使用される。反応性ガスとしては、主に酸素が使用され、化学的に表面処理をする。不活性ガスとしては、主にアルゴンガスを使用する。このアルゴンガス等を使用し、物理的な表面処理を行う。物理的な処理は、イオンの衝撃を利用して表面をクリーニングする。低紫外線は、波長が短い領域の紫外線であり、波長として、184.9nm、253.7nmがピークの短波長域の波長を照射し、樹脂層を分解除去する。

孔内部は、通常の銅メッキを施すことも可能であるが、また銅メッキで孔内部を一部、好適には80容積%以上充填することもできる。孔あけにおいては、もちろんエキシマレーザー、YAGレーザー等も使用できる。又、各レーザーの併用も可能である。

## 【0029】

## 【実施例】

以下に実施例、比較例で本発明を具体的に説明する。尚、特に断らない限り、『部』は重量部を表す。

## 【0030】

## 実施例1

2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン900部、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン100部を150°Cに溶融させ、攪拌しながら4時間反応させ、プレポリマーを得た。これをメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解した。これにビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名:エピコート1001、油化シェルエポキシ<株>製)400部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(商品名:ESCN-20F、住友化学工業<株>製)600部、フェノールノボラック型エポキシ樹脂(商品名:DEN439、ダウケミカル<株>製)500部を加え、均一に溶解混合した。更に触媒としてオクチル酸亜鉛0.4部を加え、溶解混合し、これに無機充填剤(商品名:焼成タルク、日本タルク<株>、平均粒子径4μm)2000部、及び黒色顔料8部を加え、均一攪拌混合してワニスAを得た。このワニスを厚さ100μmのガラス織布に含浸し150°Cで乾燥して、ゲル化時間(at170°C)102秒、ガラス布の含有量が50重量%のプリプレグ(プリプレグB)を作成した。

## 【0031】

一方、長さ1000m、幅530mm、厚さ9μmの両面処理銅箔のシャイニー面にニッケル合金処理(ジャパンエナージー<株>Y処理、LD箔とも言う)を3μm施した電解銅箔を、厚さ300μmのアルミニウム板にニッケル合金処理面がアルミニウム板側を向くように配置して530mm幅の両端の端部5mmを50mm間隔で接着剤にて貼りつけ、アルミニウム板の片面に両面処理銅箔を貼りつけたアルミニウム板付着両面処理銅箔Cを作成した。

## 【0032】

このアルミニウム板付着両面処理銅箔の、アルミニウム板付着側の反対の銅箔面上に、上記ワニスAを厚さ60 $\mu$ m、ゲル化時間45秒(at 170°C)になるように連続的に塗布、乾燥し、アルミニウム板付着片面Bステージ樹脂付きシートD(図1(1))を作成した。又、両面処理銅箔のマット面(ニッケル合金処理面の反対面)に連続的にワニスAを塗布、乾燥して、厚さ60 $\mu$ m、ゲル化時間45秒のBステージの樹脂付き銅箔シートEを作成した。このシートEを、上記シートDのアルミニウム板に、両端の端部5mmを50mm間隔で接着剤にて連続して接着し、アルミニウム板の両面にBステージ樹脂付き銅箔を貼り付けたアルミニウム板付着両面処理銅箔付きBステージ樹脂シートF(図1(2))を作成した。

## 【0033】

ここで、上記プリプレグBを用い、12 $\mu$ mの一般銅箔をプリプレグB2枚の両側に配置し、200°C、20kgf/cm<sup>2</sup>、30mmHg以下の条件で積層成形して両面銅張積層板を得た。この両面銅張積層板の両面に回路を形成し、黒色酸化銅処理を施して内層板Gを作成した。内層板Gの片面にアルミニウム板付着銅箔付き樹脂シートDを置き、反対面にはアルミニウム板付着両面銅箔付き樹脂シートFを置き、次に内層板Gを配置し、アルミニウム板付着銅箔付きBステージ樹脂シートFを配置し、これを繰り返して、熱盤間に20セット入れ、最後に銅箔付きBステージ樹脂シートDを置いて(図2)、200°C、20kgf/cm<sup>2</sup>、30mmHg以下の真空下で2時間積層成形し、両面銅張多層板Hを20枚得た。

## 【0034】

一方、ポリビニルアルコールを水に溶解した樹脂を厚み50 $\mu$ mのアルミニウム箔の片面に塗布し、110°Cで20分乾燥して、厚さ20 $\mu$ mの塗膜を有するバックアップシートIを作成した。積層成形した保護フィルム付き銅張板の下側のアルミニウム板を剥離し、その外側にバックアップシートIを置き、上側のアルミニウムも剥離し、この上側から径100 $\mu$ mの孔を50mm角内に900個直接炭酸ガスレーザーで、パルス発振で出力15mJで3ショット、20mJで3ショット照射して、70ブロックの貫通孔をあけた。下側のバックアップシートを除去し、プラズマ装置の中に入れて処理した後、SUEP液を高速で吹き付けて、表裏のバリを溶解除去する

と同時に、表層の銅箔を4 $\mu$ mまで溶解した。デスマニア処理後、銅メッキを15 $\mu$ m付着させた後、既存の方法にて回路(ライン/スペース=50/50 $\mu$ m)、ハンダボーラップ等を形成し、少なくとも半導体チップ部、ボンディング用パッド部、ハンダボーラップ部を除いてメッキレジストで被覆し、ニッケル、金メッキを施し、プリント配線板を作成した。このプリント配線板の評価結果を表1に示す。

## 【0035】

## 実施例2

エポキシ樹脂(商品名:エピコート1001、油化シェルエポキシ<株>製)300部、及びエポキシ樹脂(商品名:ESCN220F、住友化学工業<株>製)700部、ジシアジアミド35部、2-エチル-4-メチルイミダゾール1部をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解し、均一に攪拌混合してワニスJとした。これを厚さ100 $\mu$ mのガラス織布に含浸、乾燥して、ゲル化時間150秒、ガラス布の含有量48重量%のプリプレグKを作成した。

## 【0036】

一方、幅600mm、厚み9 $\mu$ mの両面処理銅箔のシャイニ一面にニッケル処理を3 $\mu$ m施した銅箔の反対側のマット面にワニスJを厚さ50 $\mu$ mとなるように連続的に塗布、乾燥して、ゲル化時間90秒のBステージ樹脂付きシートLを得た。このニッケル処理を施した面に、連続的に厚さ50 $\mu$ mの4-メチルペンテン-1フィルムを、端部5mm接着剤で連続的に接着させ、フィルム付着両面処理銅箔Bステージ樹脂シートMを得た。

## 【0037】

530x530mmのプリプレグKを1枚使用し、上下に12 $\mu$ mの一般の電解銅箔を置き、190°C、20kgf/cm<sup>2</sup>、30mmHgで積層成形し、両面銅張積層板Nを得た。この板の表裏に回路を形成後、黒色酸化銅処理を施した後、上下に上記フィルム付きBステージ樹脂シートMを540x540mmに切断したものをフィルムの付いたまま各1枚置き、その外側に1.5 $\mu$ mの厚みのステンレス板を各1枚置き、これを熱盤間に10セット入れ、加熱、加圧下に同様に積層成形して4層板とした後、上面の保護フィルムをそのままし、下側の保護フィルムは剥離し、下側にバックアップシートIを配置し(図3(1))、銅箔の上から炭酸ガスレーザーの出力15mJで2シ

ヨット、20mJで2ショット照射して直径120μmの貫通孔をあけた。

【0038】

更に炭酸ガスレーザーの出力15mJにて3ショット照射して直径40μmのブラインドビア孔をあけた（図3（2））。保護フィルムを除去後、全体をSUEP処理を施して、孔部の銅箔を溶解除去すると同時に表層銅箔を厚さ3μmまで溶解除去した後（図3（3））、過マンガン酸カリウム水溶液にてデスマニア処理を行なつて、実施例1と同様に銅メッキを行い（図3（4））、同様にプリント配線板とした。評価結果を表1に示す。

【0039】

比較例1

実施例1において、銅箔として両面処理銅箔（LD箔）の代わりに一般の厚さ12μmの電解銅箔（ジャパンエナジー＜株＞JTC-LP箔）を使用し、実施例1と同様にBステージ樹脂シートを作成し、実施例1と同様に積層成形して4層板を作成した。この4層板に炭酸ガスレーザーを直接照射して同様に孔あけを行なつたが、レーザービームが反射し、孔はあかなかつた。

【0040】

比較例2

比較例1の4層銅張多層板の表面に黒マジックを塗って同様に炭酸ガスレーザーで孔あけを行なつたが、孔はあかなかつた。

【0041】

比較例3

エポキシ樹脂（商品名：エピコート5045）2,000部、ジシアンジアミド70部、2-エチルイミダゾール2部をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解し、更に実施例1の絶縁性無機充填剤を800部加え、攪拌混合して均一分散してワニス0を得た。これを厚さ100μmのガラス織布に含浸、乾燥して、ゲル化時間140秒（at170°C），ガラス含有量52重量%のプリプレグP、厚さ50μmのガラスクロスを使用し、ゲル化時間180秒ガラス含有量35重量%のプリプレグQを得た。このプリプレグPを2枚使用し、両面に厚さ12μmの一般の電解銅箔を置き、180°C、20kgf/cm<sup>2</sup>、30mmHg以下の真空下で2時間積層成形して両面銅張積層

板Rを得た。この積層板Rの両面に回路を形成し、黒色酸化銅処理後、その両面にプリプレグQを各1枚置き、その外側に12  $\mu$ m銅箔を配置し、同様に積層成形した。これを用い、メカニカルドリルで同様に孔あけして直径150  $\mu$ mの貫通孔を形成した。炭酸ガスレーザーを直接照射してもビア孔はあかなかつた。SUEP処理を行わずに銅メッキを施し、同様にプリント配線板とした。評価結果を表1に示す。

## 【0042】

## 比較例4

実施例2の両面銅張積層板Nを用い、内層のスルーホールとなる箇所の銅箔を孔径100  $\mu$ mとなるように上下銅箔をエッチング除去し、回路を形成した後、銅箔表面を黒色酸化銅処理して、その外側にプリプレグQを各1枚置き、その外側に12  $\mu$ mの一般的電解銅箔を配置し、同様に積層成形して4層板を作成した。この多層板を用い、貫通孔を形成する表面の位置に孔径100  $\mu$ mの孔を900個、銅箔をエッチングしてあけた。同様に裏面にも同じ位置に孔径100  $\mu$ mの孔を900個あけた(図4(1))。1パターン900個を70ブロック、合計63,000の孔を、表面から炭酸ガスレーザーで、出力13mJにて3ショットかけ、スルーホール用貫通孔をあけた(図4(2))。後は比較例3と同様にして、SUEP処理を行わずに、デスマニア処理を1回施し、銅メッキを15  $\mu$ m施し(図4(3))、表裏に回路を形成し、同様にプリント配線板を作成した。評価結果を表1に示す。

## 【0043】

表1

項 目	実 施 例		比 較 例	
	1	2	3	4
表裏面ランド銅箔				
との隙間(μm)	0	0	0	20
内層との孔位置のズレ(μm)	—	0	0	35
パターン切れ及び	0/200	0/200	55/200	53/200
ショート(個)				
ガラス転移温度(℃)	235	160	139	139
スルーホール・ヒー				
トサイクル試験(%)				
100サイクル	1.2	1.4	1.6	4.5
300サイクル	1.5	1.6	1.8	7.9
500サイクル	1.7	1.9	2.6	35.5
貫通孔あけ加工時間(分)	1.9	1.4	630	—
耐マイグレーション性(HAST)(Ω)				
常態	$6 \times 10^{11}$	—	$1 \times 10^{11}$	—
200hrs.	$8 \times 10^8$		$< 10^8$	
500hrs.	$7 \times 10^8$		—	
700hrs.	$5 \times 10^8$			
1000hrs.	$4 \times 10^8$			

## 【0044】

## &lt;測定方法&gt;

## 1)表裏孔位置の隙間

孔径100又は150μm(メカニカルドリル)の孔を900孔/ブロックとして70ブロック(孔計63,000孔)作成した。

炭酸ガスレーザー及びメカニカルドリルで孔あけを行ない、1枚の銅張板に63,000孔をあけるに要した時間、及び表裏ランド用銅箔と孔との隙間、及び内

層銅箔のズレの最大値を示した。

2)回路パターン切れ、及びショート

実施例、比較例で、孔のあいていない板を同様に作成し、ライン/スペース =50/50  $\mu\text{m}$  の樹形パターンを作成した後、拡大鏡でエッチング後の200パターンを目視にて観察し、パターン切れ、及びショートしているパターンの合計を分子に示した。

3)ガラス転移温度

DMA法にて測定した。

4)スルーホール・ヒートサイクル試験

各スルーホールにランド径250  $\mu\text{m}$ を作成し、900孔を表裏交互につなぎ、1サイクルが、260°C・ハンダ・浸せき30秒→室温・5分で、500サイクルまで実施し、抵抗値の変化率の最大値を示した。

5)耐マイグレーション性(HAST)

孔径100  $\mu\text{m}$ 又は150  $\mu\text{m}$  (メカニカルドリリング) の銅メッキされた貫通孔をそれぞれ表裏交互に1個ずつ計50個つなぎ、このつないだもの2組が孔壁間150  $\mu\text{m}$ で平行になるようにして、合計100セット作成し、130°C、85%RH、1.8VDCにて所定時間処理後に、取り出し、平行に配列した貫通孔間の絶縁抵抗値を測定した。

【0045】

【発明の効果】

本発明の保護シート付き両面処理箔において、好適には、少なくとも片面にニッケル処理或いはニッケル合金処理を施した銅箔の、ニッケル処理或いはニッケル合金処理を施した面に、保護シートを配置し、その少なくとも一部を接着したキャリア付き銅箔を用いて、その反対面にBステージの熱硬化性樹脂層を形成し、これを用いて積層成形した銅張積層板は、打痕、樹脂付着が極めて少なく、その後のパターン形成において、それに起因するショート、パターン切れがなく、高密度のプリント配線板を得ることができる。

【0046】

更に孔径80~180  $\mu\text{m}$ の貫通孔及び/又はブラインドビア孔を形成する場合、得

られた銅張板の銅箔上或いは保護フィルム上に直接炭酸ガスレーザーエネルギーを照射して孔あけを行うことにより、メカニカルドリリングに比べて格段に加工速度が速く、生産性について大幅に改善でき、又、その後、孔部に発生した銅箔バリを溶解除去すると同時に、銅箔の表面の一部を溶解し、厚さ2~7μm、好適には35μmとすることにより、その後の銅メッキによるメッキアップにおいても、細密パターンを形成することができ、高密度のプリント配線板を作成することができる。加えて、絶縁性無機充填剤を添加することにより、孔形状が良好となり、更にランド銅箔との隙間もなく、加えて熱硬化性樹脂組成物として多官能性シアン酸エステル化合物、該シアン酸エステルプレポリマーを必須成分とする樹脂組成物を使用することにより得られたプリント配線板は、耐熱性、耐マイグレーション性等に優れたものが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

保護金属板の片面（1）又は両面（2）に両面処理銅箔付きBステージ樹脂シートが付た本発明の説明図である。

【図2】

保護金属板付着処理銅箔付きBステージ樹脂シートの間に内層板を複数枚配置した説明図である。

【図3】

実施例2の積層された銅張多層板の下側にバックアップシートを配置し（1）、炭酸ガスレーザーによる貫通孔及びブラインドビア孔あけ（2）、SUEPによるバリ除去及び表層の銅箔のエッチング（3）、銅メッキ（4）の工程図である。

【図4】

比較例4の両面銅張多層板の炭酸ガスレーザーによる孔あけ及び銅メッキの工程図である（SUEP無し）。

【符号の説明】

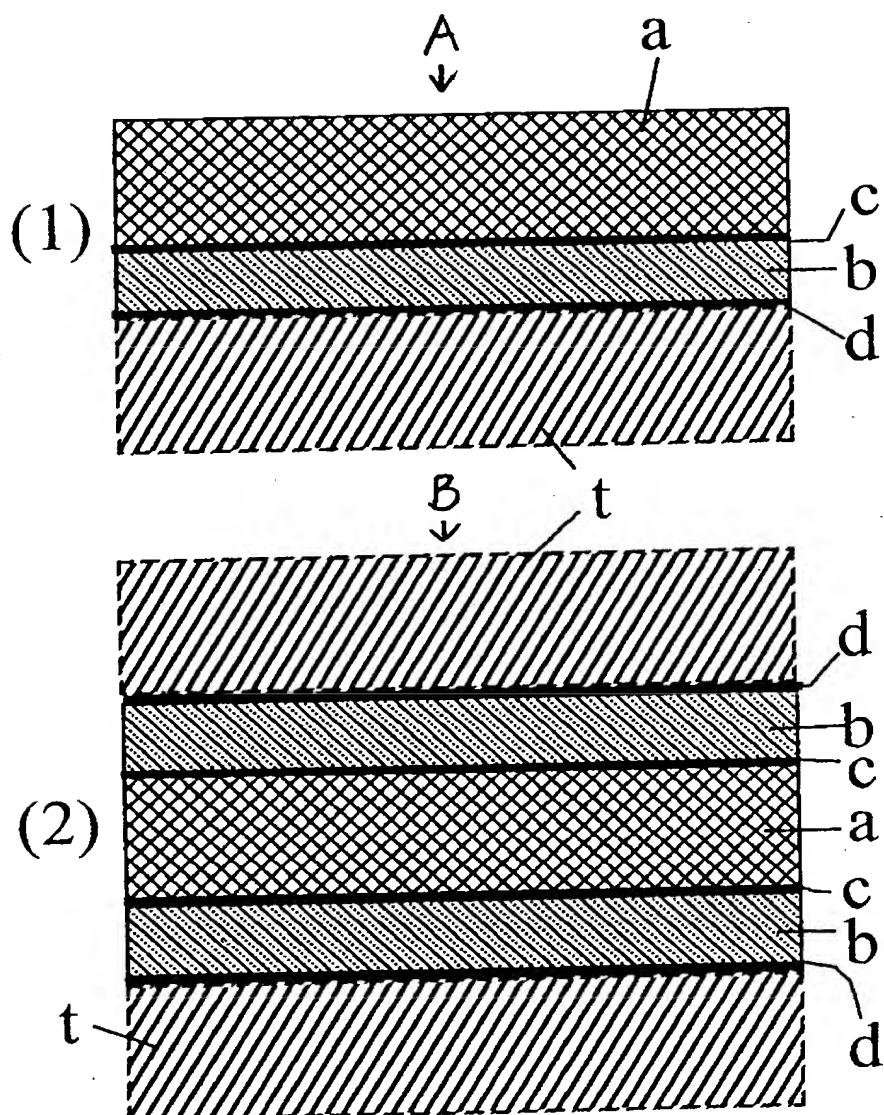
A 保護金属板の片面に両面処理銅箔付着Bステージ樹脂シートの銅箔の一部を付着させたもの

B 保護金属板の両面に両面処理銅箔付着Bステージ樹脂シートの銅箔の一部を付着させたもの

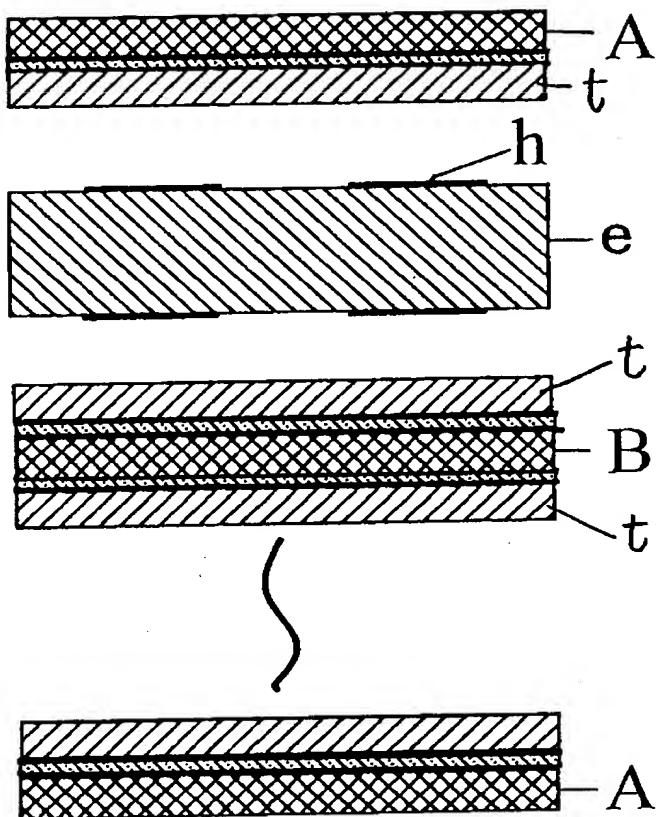
- a 保護金属板
- b 銅箔
- c 炭酸ガスレーザーで孔あけ可能な銅箔表面処理
- d 銅箔の一般的な表面処理
- e 内層板のガラス布基材銅張積層板
- f バックアップシート用アルミニウム箔
- g ポリビニルアルコール樹脂層
- h 内層板銅箔回路
- i 炭酸ガスレーザーで貫通孔あけした時にレーザービームがアルミニウム箔で止まつた箇所
- j 発生した貫通孔部外層銅箔バリ
- k 発生した貫通孔部内層銅箔バリ
- l 炭酸ガスレーザーで孔あけされた貫通孔部分
- m 発生したブラインドビア孔部外層銅箔バリ
- n 貫通孔をあけるために銅箔をエッティング除去した表層部分
- o 貫通孔をあけるために銅箔をエッティング除去した内層部分
- p 低エネルギーの炭酸ガスレーザーで孔あけされた貫通孔部
- q ズレを生じた内層銅箔部
- r ズレを生じた外層銅箔部
- s 銅メッキされた孔あけの良くない貫通孔
- t 銅箔表面に附着させたBステージ樹脂層
- u 炭酸ガスレーザーで孔あけされたブラインドビア孔部
- v SUEP処理された貫通孔部
- w SUEP処理されたブラインドビア孔部
- x 銅メッキされた貫通孔部
- y 銅メッキされたブラインドビア孔部

【書類名】 図面

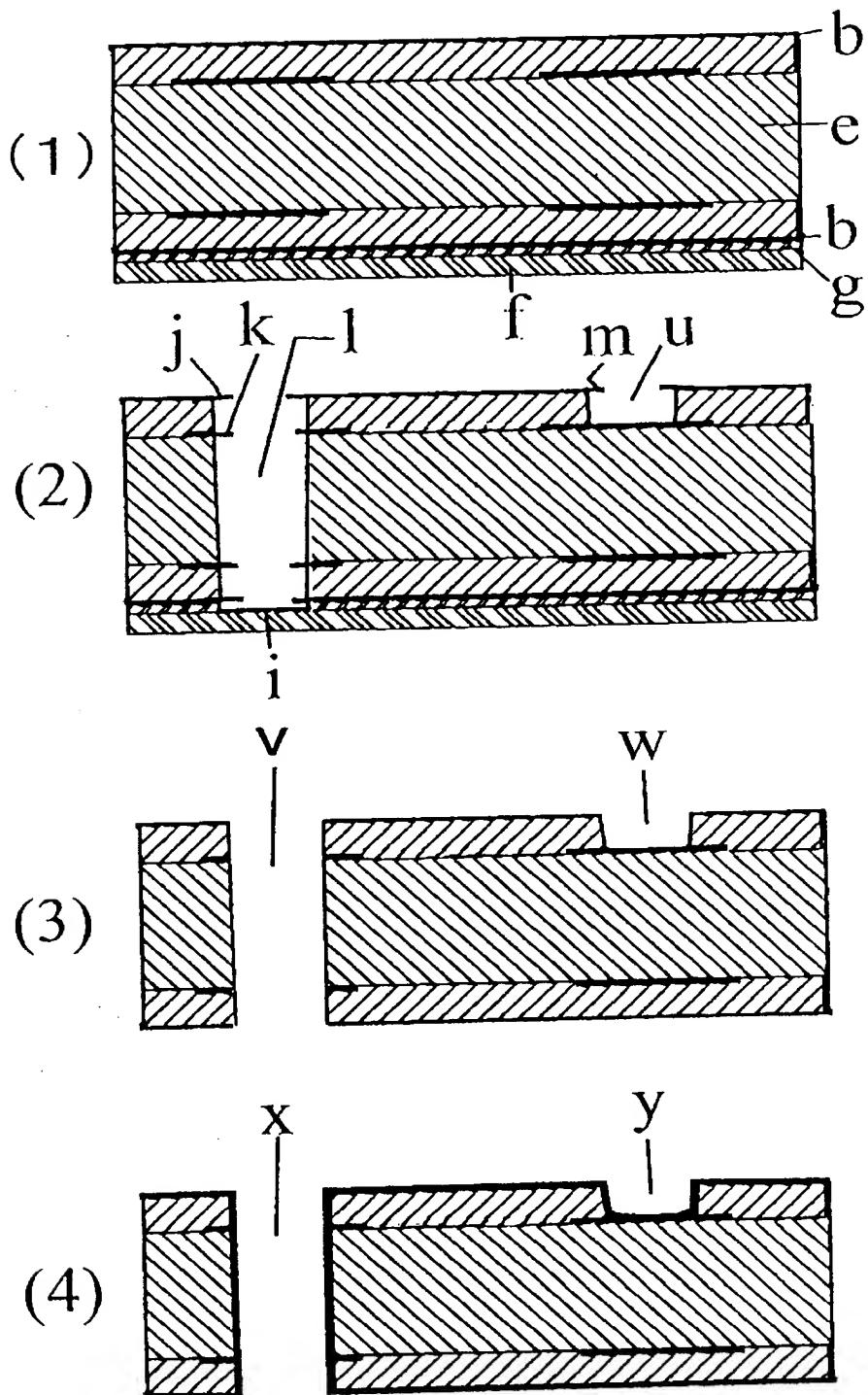
【図1】



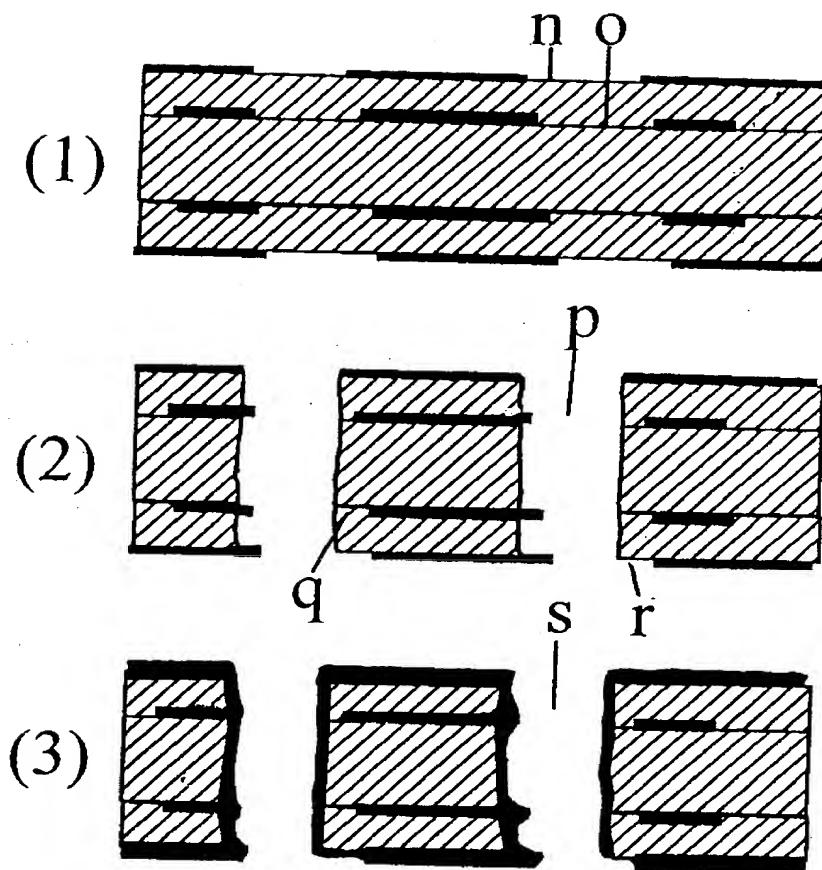
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 打痕、樹脂付着のない銅張板を作成し、この銅張板を用いて高速に小径の孔をあけ、且つ信頼性の優れた高密度のプリント配線板を作成するための樹脂付き銅箔を得る。

【解決手段】 両面処理銅箔の片面に少なくとも一部を銅箔と接着した保護シートを付着し、該銅箔の他の面にBステージの樹脂層を付着させた銅張板作成用両面処理銅箔付きBステージ樹脂シート、及び該両面処理銅箔付きBステージ樹脂シートを、内層板の少なくとも片面に配置し、加熱、加圧下に積層成形して銅張板を形成し、保護シートを剥離後、剥離面の上から銅箔を加工するに十分なエネルギーの炭酸ガスレーザーを直接照射して貫通孔及び／又はブラインドビア孔を形成して作成されるプリント配線板。

【効果】 打痕、樹脂付着がなく、直接炭酸ガスレーザーを照射して貫通孔及び／又はビア孔をあけることができる樹脂付き銅箔を得ることができた

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-075431
受付番号	50000323151
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成12年 3月21日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成12年 3月17日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏 名 三菱瓦斯化学株式会社